

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-211468

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 F 1/1337

識別記号

5 2 5

5 3 0

府内整理番号

F I

G 0 2 F 1/1337

技術表示箇所

5 2 5

5 3 0

審査請求 有 請求項の数9 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平8-19025

(22)出願日

平成8年(1996)2月5日

(71)出願人 000002303

スタンレー電気株式会社

東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

(72)発明者 杉山 貴

神奈川県横浜市青葉区荏田西1-3-1

スタンレー電気株式会社内

(72)発明者 都甲 康夫

神奈川県横浜市青葉区荏田西1-3-1

スタンレー電気株式会社内

(72)発明者 安藤 漢

神奈川県横浜市青葉区荏田西1-3-1

スタンレー電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外2名)

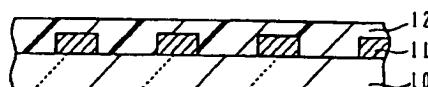
(54)【発明の名称】 液晶表示素子の製造方法および液晶表示素子

(57)【要約】

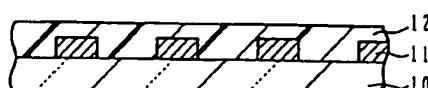
【課題】 垂直配向から一方向に少し傾いたプレチルト配向を有する液晶表示素子の製造方法に関し、垂直配向に簡単にプレチルト角を付与することができる液晶表示素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 紫外線に感応し、液晶分子を平均的に表面に対して垂直に配向させる性質を有する垂直配向材料の膜を基板表面に形成する工程と、前記垂直配向材料の膜に、その面法線から傾いた方向から紫外線を照射する工程とを有する。

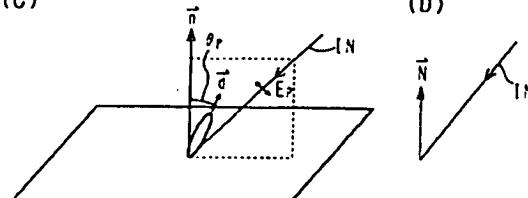
(A)



(B)



(C)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線に感応し、液晶分子を平均的に表面に対して垂直に配向させる性質を有する垂直配向材料の膜を基板表面に形成する工程と、

前記垂直配向材料の膜に、その面法線から傾いた方向から紫外線を照射する工程とを有する液晶表示素子の製造方法。

【請求項2】 前記紫外線を照射する工程が、自然光の紫外線を照射する請求項1記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項3】 前記紫外線を照射する工程が、直線偏光もしくは梢円偏光した紫外線を照射する請求項1記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項4】 前記直線偏光の電気ベクトル方向もしくは前記梢円偏光の電気ベクトルの長軸方向が、基板表面に垂直で紫外線照射方向を含む平面に沿っている請求項3記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項5】 前記垂直配向材料がポリイミド系である請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項6】 前記垂直配向材料がシランカップリング系である請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項7】 前記ポリイミド系の垂直配向材料が側鎖タイプである請求項5記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項8】 前記面法線から傾いた方向が、面法線から5度から85度の範囲内である請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項9】 一対の基板間に液晶層を挟み、表示画面内に多数のミクロドメインが形成され、各ミクロドメイン内では液晶分子が基板法線から所定のプレチルト角傾いたほぼ垂直配向の配向を示し、プレチルト角の傾く基板面内方向がミクロドメインにより異なる液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、液晶表示素子の製造方法および液晶表示素子に関し、特に垂直配向から一方向に少し傾いたプレチルト配向を有する液晶表示素子の製造方法および液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子の動作モードとして、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直に配向させる垂直（ホメオトロピック）配向がある。基板間に電圧を印加すると液晶分子は基板に平行な方向に向かって傾く。

【0003】 ところで、垂直配向では液晶分子が傾く方向が不定となり易い。基板の面内方向が総て等価となってしまうためである。そこで、電圧を印加しない状態で、液晶分子を基板法線方向から基板面内の一方向に向

けて少し傾ける（プレチルトさせる）配向が提案されている。液晶分子が基板法線に対して一定の方向にプレチルト角を持てば、電圧印加時に液晶分子の傾く方向が定まる。

【0004】 基板法線方向からある面内方向に向かって一定のプレチルト角を与える方法として、以下のような方法が知られている。

【0005】 (1) 基板表面に、まず垂直配向タイプのポリイミド（たとえば日産化学工業製 SE-121

10 1）やシランカップリング系垂直配向材料（たとえばチッソ製 DMOAP）等の垂直配向膜を形成する。その後、垂直配向膜表面をレーヨン布等で一方向にラビングする。

【0006】 図4（A）に示すように、垂直配向膜Pの表面Sに当初垂直に形成されたCH鎖CHがラビングにより一方向にわずかに傾く。液晶分子MLは、CH鎖の傾く方向に従って、そのディレクタdを傾ける。基板法線nと液晶分子のディレクタdの作る角度をプレチルト角 θ_P と呼ぶ。

20 【0007】 (2) 図4（B）に示すように、基板表面にSiO等の斜方蒸着膜等を形成し、斜め構造を有する下地Uを作る。この下地Uの上に上述と同様の垂直配向膜Pを形成する。この場合、下地Uの表面が斜め構造を有し、垂直配向膜Pの表面も下地Uにならって斜め構造を有する。垂直配向膜P上のCH鎖は垂直配向膜Pの表面Sに垂直であるが、基板表面に対しては傾くことになる。したがって、ラビングは不要となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 (1) の方法では、ラビングのムラによりプレチルト角にムラが生じやすい。また、ラビングにより細かな筋状のムラが生じ易い。このようなムラは、液晶素子のオン状態（電圧印加状態）において表示ムラとして視認されてしまう。液晶表示素子の画質を著しく損なうことにもなりやすい。

30 【0009】 (2) の方法は、比較的均一なプレチルト配向を提供できる。しかし、製造工程は複雑になる。SiO等の斜方蒸着を行うには、真空系を用いなければならず、コストアップやスループットの低下を招く。大型基板に斜方蒸着を行う場合、基板の各位置と蒸着源との間の相対関係が変化すると、プレチルト角のムラが生じてしまう。これを避けようすると装置はさらに大型化、複雑化してしまう。

40 【0010】 本発明の目的は、垂直配向に簡単にプレチルト角を付与することのできる液晶表示素子の製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の一観点によれば、紫外線に感応し、液晶分子を平均的に表面に対して垂直に配向させる性質を有する垂直配向材料の膜を基板表面に形成する工程と、前記垂直配向材料の膜に、その

面法線から傾いた方向から紫外線を照射する工程とを有する液晶表示素子の製造方法が提供される。

【0012】紫外線に感応する垂直配向材料の膜に、斜め方向から紫外線を照射すると、基板法線方向から傾いた方向に一定の指向性を持った配向膜が得られる。たとえば、垂直配向膜は表面にCH鎖を有し、CH鎖の平均方向は基板法線方向に向いている。ただし、個々のCH鎖の方向はばらつきがあり、基板面に平行な面内であらゆる方向を向いていると考えられる。この垂直配向膜に斜め方向から紫外線を照射すると、CH鎖が紫外線を吸収し、分解もしくは切断される。紫外線の吸収は、垂直配向膜のCH鎖の方向と、紫外線の照射方向に依存する。紫外線の電気ベクトルの方向がCH鎖の方向と一致する時に最も強い吸収が生じると考えられる。すると、紫外線照射後の垂直配向膜においては、ある方向のCH鎖が分解もしくは切断され、残ったCH鎖の平均方向は基板法線方向から傾くことになる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施例を説明する。図1 (A) に示すように、ガラス基板等の透明基板10の表面上に、平行ストライプ状電極11等の液晶分子駆動構造を形成し、その上を垂直配向膜12で覆う。単純マトリクス型液晶表示素子の場合は、コモン電極を有する基板とセグメント電極を有する基板を形成する。アクティブマトリクス型液晶表示素子の場合は、1つのコモン電極を有する基板とアクティブマトリクス回路を有する基板を形成する。垂直配向膜12は、その表面に液晶分子を垂直に配向させる配向構造を有するものであり、紫外線に感応する性質を有する。

【0014】図1 (B) に示すように、垂直配向膜12の法線方向(基板10の法線方向)から傾いた斜め方向から紫外線14を照射する。紫外線14は、自然光でもよいが、好ましくは垂直配向膜12の法線と照射方向を含む面内で振動する電気ベクトルを有する直線偏光、またはこの面内に長軸方向を有する楕円偏光である。

【0015】紫外線14の照射方向は、基板法線から約5度～85度の範囲内の角度傾いた方向である。好ましくは、照射方向の法線方向からの傾き角度は約30度～約70度の範囲内の角度である。この傾き角度は一定範囲内で大きくなるほど得られるプレチルト角は大きくなるようである。

【0016】紫外線を斜め方向から入射すると、その電気ベクトルは照射方向に直交する面内に存在する。この面に垂直な方向(入射方向)には電気ベクトル成分は存在しない。従って、完全な非偏光(自然光)であっても、斜め入射さえすれば垂直配向膜に異方性を与え、プレチルト角を付与できると考えられる。好ましくは、入射紫外線の電気ベクトルは基板法線と照射方向を含む面内により多くの成分を有する。このような偏光を用いれば、主鎖を含む下地の配向方向をさらに制御できる。

【0017】ただし、垂直配向膜が紫外線に感応するのは、垂直配向膜内のことであり、垂直配向膜に入射した後の紫外線を考察する必要がある。非偏光の自然光を用いても、斜め方向から入射すれば、垂直配向膜表面で反射されるP波成分とS波成分には差があり、配向膜内では異方性を有することになる。

【0018】照射する紫外線の波長は、垂直配向膜が感応性を示す波長である必要があるが、一般的には400nm以下であればよく、好ましくは180nmから360nmの範囲内の波長である。

【0019】このような紫外線照射により、垂直配向膜にプレチルト角が与えられることが判った。図1 (C) に示すように、プレチルト角 θ_P の向きは、基板に垂直な法線方向nと照射方向INを含む平面内にあり、法線方向nから照射方向INに傾くことが判った。プレチルト角 θ_P は、入射方向INと一致はしていない。

【0020】上述のように、入射紫外線の電気ベクトル E_P は、上述の基板法線nと入射方向INを含む面内に存在する時にプレチルト角付与の効果が大きい。楕円偏光の場合には、この面内に長軸方向が存在し、かつ楕円率の高い楕円偏光である時に、プレチルト角付与の効果が大きい。

【0021】垂直配向膜に紫外線を照射することにより、プレチルトが付与される原理は、以下のように考えることができよう。図2 (A) に示すように、垂直配向膜12の表面Sには、種々の方向に向かったCH鎖が存在する。CH鎖の平均方向は、基板表面Sに垂直な法線方向と一致する。この状態で、垂直配向膜12と液晶分子が接すると、液晶分子はCH鎖の方向に従って配向され、液晶分子の垂直配向が実現される。CH鎖は種々の方向に向いているが、平均的には基板法線方向に向いて、液晶分子は全体として基板法線方向に配向することになる。

【0022】このような垂直配向膜に、直線偏光の紫外線14を入射したとする。この紫外線の偏光方向は、基板法線と照射方向を含む面内にある。種々の方向を向いているCH鎖が感じる入射紫外線の強度は、CH鎖の方向に沿う電気ベクトル E_P の成分である。したがって、電気ベクトル E_P と平行なCH鎖は最も大きな影響を受け、照射方向と平行なCH鎖はほとんど影響を受けない。

【0023】したがって、入射紫外線の電気ベクトルと同一もしくは小さな角度関係にあるCH鎖は紫外線を吸収し、分解もしくは切断され易い。図中、紫外線の影響を受けにくいCH鎖に○印を付し、紫外線の影響を受けやすいCH鎖に×印を付して示した。

【0024】図2 (B) は、紫外線照射後の垂直配向膜の表面状態を示す。図2 (A) に示すCH鎖のうち、×印を付したもののが分解もしくは切断されている。残ったCH鎖は、その平均として基板法線方向から紫外線照射

方向に向かって傾くことになる。したがって、この配向膜12と液晶分子が接すると、液晶分子はCH鎖の平均配向方向に配向されるであろう。

【0025】垂直配向型のポリイミドのように、CH鎖が側鎖として主鎖にくついているものでは、側鎖は上述のような原理で傾くが、同時に主鎖にも何らかの異方性が与えられる可能性がある。この場合は、プレチルト角が付く方向、すなわち、基板に垂直で照射方向を含む平面と、基板面の光線の方向に異方性が付き、側鎖がない場合にはその方向に液晶分子を配向させることができない。配向膜の分子構造、照射波長等をこのように選択することが望ましい。

【0026】以下、より具体的な例について説明する。

【例1】：

(1) 垂直配向タイプのポリイミド(日産化学工業製SE-1211)を透明電極を有するガラス基板上にスピナーで塗布し、200℃で1時間焼成した。焼成後の膜厚は60nmであった。

【0027】(2) (1)で製作した基板に、波長254nm付近に輝線スペクトルを持つ直線偏光紫外光を基板法線に対し、45度の方向から15秒間照射した。この時の照射強度を紫外線照度計(オーク製作所製)を用い、254nm用のディテクタを取り付けて測定したところ、2.3mW/cm²であった。

【0028】(3) (2)で得た基板を、照射方向が反平行になるように、直径5.5μmの球形スペーサを介して重ね合わせ、空セルを作製した。

【0029】(4) この空セルに誘電率異方性が負の液晶(チッソ製EN-37)を液晶が等方性になる温度(110℃)で毛細管現象を利用して注入した。

【0030】このようにして作製した液晶セルに電圧を印加したところ、基板法線と紫外線照射方向を含む面内で法線から離れる方向に液晶分子が均一に倒れることを確認した。このことは、この方向に均一なプレチルト角が付与できることを意味する。クリスタルローション法でプレチルト角を測定したところ、約0.5度の測定値が得られた。

【0031】【例1の変形】：照射時間を30秒、60秒、120秒、240秒に変化させた。照射時間を、例1よりも長くしたこれらの液晶セルにおいても、例1と同様な均一プレチルト配向が得られた。偏光顕微鏡を用いて詳しく調べたところ、照射時間が長いほど液晶が倒れ始める時の均一性が良さそうであることが判った。これは、プレチルト角の均一性が向上することを示している。

【0032】また、照射角度を60度にし、30秒照射と60秒照射の液晶セルを作製した。この結果、約0.5度の均一なプレチルト角が得られた。

【0033】【例2】：

(1) 垂直配向タイプのポリイミド(日産化学工業製

SE-1211)を透明電極を有するガラス基板上にスピナーにて塗布し、200℃で1時間焼成した。焼成後の膜厚は60nmであった。

【0034】(2) (1)で得た基板に、波長313nm付近に輝線スペクトルを持つ直線偏光紫外光を基板法線に対し45度の方向から60秒間照射した。照射強度を紫外線照度計(オーク製作所製)を用い、310nm用のディテクタを取り付けて測定したところ、9.2mW/cm²であった。

10 【0035】(3) (2)で得た基板を紫外線照射方向が反平行になるように、直径5.5μmの球形スペーサを介して重ね合わせ、空セルを作製した。この空セルに誘電率異方性が負の液晶(チッソ製EN-37)を液晶が等方性になる温度(110℃)で毛細管現象を利用して注入した。

【0036】このようにして作製した液晶セルに電圧を印加したところ、基板法線と紫外線照射方向を含む面内で基板法線から離れる方向に液晶分子が均一に倒れることを確認した。このことは、この方向に均一なプレチルト角が付与できることを意味する。クリスタルローション法でプレチルト角を測定したところ、約0.4度の測定値が得られた。

20 【0037】【例2の変形】：照射時間を120秒、240秒と変化させた。結果、例2と同様な均一プレチルト配向が得られた。偏光顕微鏡を用いて詳しく調べたところ、照射時間が長いほど液晶が倒れ始める時の均一性(プレチルト角の均一性)が良さそうであること、および例1の波長254nmを用いたときよりも均一性が悪いことが判った。この原因是、波長による主鎖の液晶分子配向方向に関係したものであると考えられる。

30 【0038】また、15秒と30秒の照射も行った。プレチルト角は付くようであるが、均一性が悪く、実用化は難しいものと思われた。

【例3】：

【0039】(1) シランカップリング系垂直配向膜(チッソ製DMOAP)を透明電極を有するガラス基板上にディップ法で塗布し、100℃で1時間焼成した。

【0040】(2) (1)で得た基板に波長254nm付近に輝線スペクトルを持つ直線偏光紫外光を基板法線に対し、45度の方向から15秒間照射した。この時の照射強度を紫外線照度計(オーク製作所製)を用い、254nm用のディテクタを取り付けて測定したところ、2.3mW/cm²であった。

【0041】(3) このようにして作製した基板を、照射方向が反平行になるように、直径5.5μmの球形スペーサを介して重ね合わせ、空セルを作製した。この空セルに誘電率異方性が負の液晶(チッソ製EM-37)を液晶が等方性になる温度(110℃)で毛細管現象を利用して注入した。

【0042】このようにして作製した液晶セルに電圧を印加したところ、基板法線と紫外線照射方向を含む面内で基板法線から離れる方向に均一に液晶分子が倒れることを確認した。このことは、この方向に均一なプレチルト角が付与できることを意味する。クリスタルローテーション法でプレチルト角を測定したところ、約0.5度の測定値が得られた。

【0043】【例3の変形】：照射時間を30秒、60秒と変化させた。結果、例3と同様な均一プレチルト配向が得られた。偏光顕微鏡を用いて詳しく調べたところ、照射時間が長いほど液晶が倒れ始める時の均一性（プレチルト角の均一性）が良さそうであることが判った。さらに、120秒と240秒の照射を行った液晶セルを製作した。プレチルト配向はするが、60秒以下のものに比べ、かえって均一性が悪化した。

【0044】なお、偏光の代わりに自然光を用いても、入射光の電気ベクトル成分は、入射方向には存在せず、入射方向に対し、垂直な面内にのみ存在するため、垂直配向膜に異方性を与えることができる。

【0045】【例4】：

(1) 垂直配向タイプのポリイミド（日産化学工業製SE-1211）を透明電極を有するガラス基板上にスピナーで塗布し、200℃で1時間焼成した。焼成後の膜厚は60nmであった。

【0046】(2)、(1)で製作した基板に、波長254nm付近に輝線スペクトルを持つ直線偏光紫外光を基板法線に対し、45度の方向から15秒間照射した。この時の照射強度を紫外線照度計（オーク製作所製）を用い、254nm用のディテクタを取り付けて測定したところ、7.8mW/cm²であった。

【0047】(3)、(2)で得た基板を、照射方向が反平行になるように、直径5.5μmの球形スペーサを介して重ね合わせ、空セルを作製した。

【0048】(4)、この空セルに誘電率異方性が負の液晶（チッソ製EN-37）を液晶が等方性になる温度(110℃)で毛細管現象を利用して注入した。

【0049】このようにして作製した液晶セルに電圧を印加したところ、基板法線と紫外線照射方向を含む面内で法線から離れる方向に液晶分子が均一に倒れることを確認した。このことは、この方向に均一なプレチルト角が付与できることを意味する。クリスタルローテーション法でプレチルト角を測定したところ、0.3度の測定値が得られた。ただし、電圧を印加した時の液晶分子の倒れかたは、偏光を用いた時に比べ、不均一であった。

【0050】このように、垂直配向膜に紫外線を照射することにより、均一なプレチルト角を得ることができ。プレチルト角は小さくても、液晶が均一に倒れるようになり、良好な液晶表示素子を得ることができる。

【0051】なお、ホトマスクを用い、上述の紫外線斜方入射を行えば、所望のパターンに一定のプレチルト角を与えることが可能となる。複数のマスクを用い、紫外線照射方向の異なる領域を1枚の基板上に作製すれば、複数の配向方向を有するマルチドメイン型液晶表示装置が作製できる。

【0052】たとえば、図3(A)、(B)に示す相補的なパターンを有する2枚のマスクを用い、紫外線照射方向を矢印に示すように、基板面内方向に90度回転させて照射する。図中、斜線を付した領域は遮光領域である。2枚のマスクを用いることにより、プレチルト角が基板面内方向で90度異なる領域を作製することができる。

【0053】図3(A)、(B)の場合、チェックボード状にこのような配向方向の異なる領域が作製される。個々の配向領域をミクロドメインとした時、2つ、4つ等のミクロドメイン領域等によって1つの画素を作製するようにすれば、視野角の広い液晶表示素子が実現できる。

【0054】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。たとえば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0055】

【発明の効果】垂直配向膜を用い、簡単に、かつ均一なプレチルト配向を与えることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による液晶表示素子の製造工程を示す概略断面図およびプレチルト角を説明するための概略斜視図である。

【図2】図1に示す実施例においてプレチルト角が得られる原理を説明するための概略断面図である。

【図3】本発明の他の実施例による液晶表示素子の製造工程を示す概略平面図である。

【図4】従来の技術による垂直配向にプレチルトを与える方法を説明するための概略断面図である。

【符号の説明】

10 透明基板

11 電極

40 12 垂直配向膜

14 入射紫外線

n 基板法線

d 液晶分子のディレクタ

θ_p プレチルト角

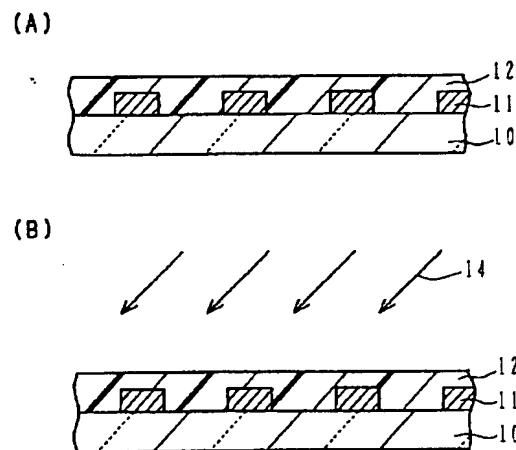
I N 紫外線入射方向

E_p 電気ベクトル

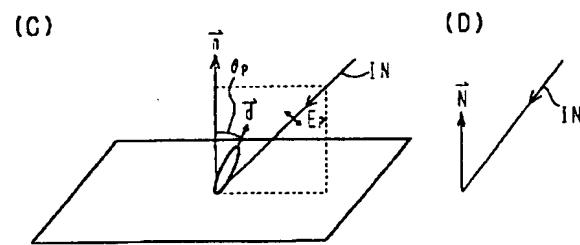
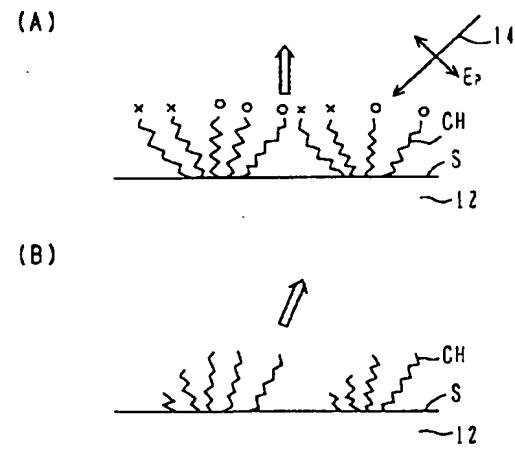
C H C H鎖

S 垂直配向膜表面

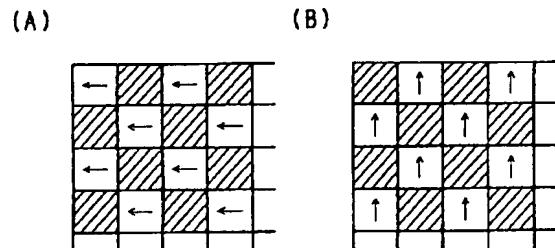
【図1】



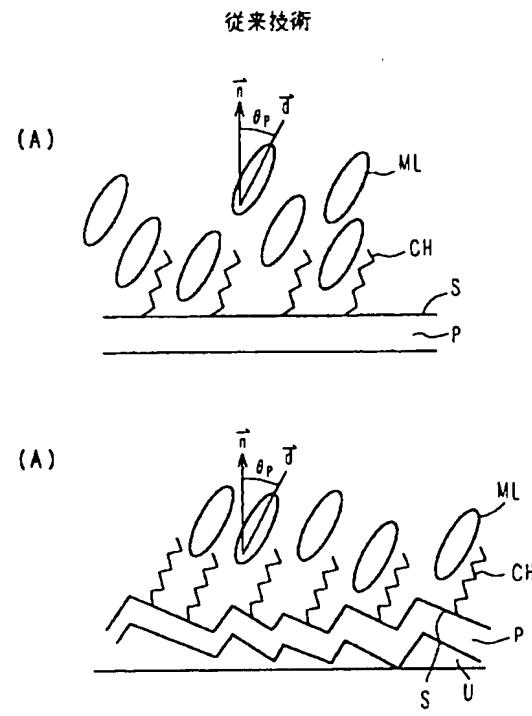
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成8年3月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】(2) (1)で製作した基板に、波長254nm付近に輝線スペクトルを持つ自然光を基板法線に対し、45度の方向から15秒間照射した。この時の照射強度を紫外線照度計(オーク製作所製)を用い、254nm用のディテクタを取り付けて測定したところ、7.8mW/cm²であった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】このようにして作製した液晶セルに電圧を印加したところ、基板法線と紫外線照射方向を含む面内で法線から離れる方向に液晶分子が均一に倒れることを確認した。このことは、この方向に均一なプレチルト角が付与できたことを意味する。クリスタルローテーション法でプレチルト角を測定したところ、0.3度の測定値が得られた。